

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-145516

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 33/00  
21/20

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00  
21/20

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-322132

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地

(72) 発明者 小出 典克

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

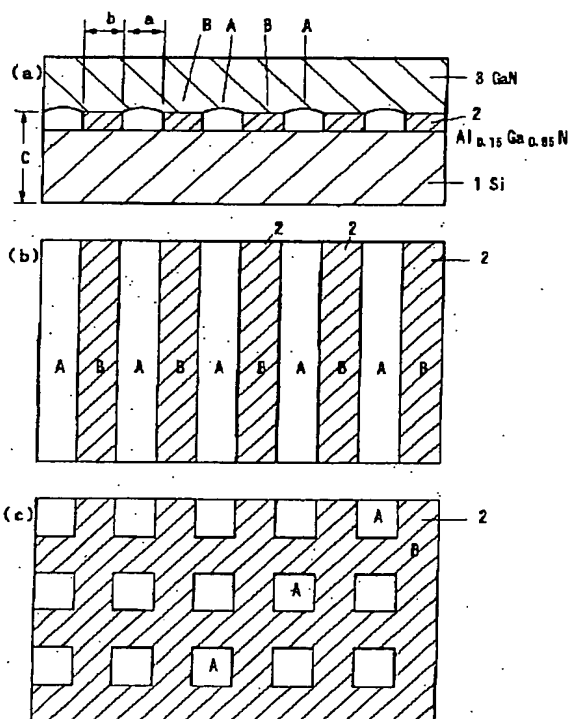
(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】素子特性及び製造効率を向上させること。

【解決手段】シリコン基板1の上にはストライプ状又は格子状に $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層2が形成されている。基板1の露出領域Aと層2の上部領域Bに、GaN層3を成長させる。このとき、GaNは、層2の $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 上に3次元的（垂直方向のみならず横方向にも）にエピタキシャル成長する。このように、GaNが横方向にもエピタキシャル成長するので、基板1の露出領域Aである横方向成長領域では転位が大幅に減少した窒化ガリウム系化合物半導体を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、その後、その第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を、前記基板の露出部が散在するように、点状、ストライプ状又は格子状等の島状態にエッチングし、その後、前記島状態の前記第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を核として成長するが、前記基板の露出部を核としてはエピタキシャル成長しない第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、前記基板の露出面上は横方向成長により形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項 2】前記基板は、サファイア、シリコン、又は、炭化珪素であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項 3】前記基板はシリコンであり、前記島状態に形成される前記第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体は、アルミニウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体であり、前記第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体はアルミニウムを含まない窒化ガリウム系化合物半導体であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ ) の窒化ガリウム系化合物半導体とその製造方法に関する。特に、基板上に横方向エピタキシャル成長 (ELO) を用いた方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化ガリウム系化合物半導体は、発光スペクトルが紫外から赤色の広範囲に渡る直接遷移型の半導体であり、発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) 等の発光素子に応用されている。この窒化ガリウム系化合物半導体では、通常、サファイア上に形成している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術では、サファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を形成すると、サファイアと窒化ガリウム系化合物半導体との熱膨張係数差により、半導体層にクラック、そりが発生し、ミスフットにより転位が発生し、このため素子特性が良くないという問題がある。

【0004】従って、本発明の目的は、上記課題に鑑み、クラック、転位のない窒化ガリウム系半導体層を形成することで、素子特性を向上させると共に、効率のよい製造方法を実現することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用効果】上記の課題を解決するために、請求項 1 に記載の手段は、基板上に第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、その

後、その第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を、基板の露出部が散在するように、点状、ストライプ状又は格子状等の島状態にエッチングし、その後、島状態の第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を核として成長するが、基板の露出部を核としてはエピタキシャル成長しない第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、基板の露出面上は横方向成長により形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法である。

【0006】尚、ここでいう横方向とは、基板の面方向を意味する。これにより、第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体は、基板の露出部には成長せず、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体上に 3 次元的、即、面方向にも成長し、基板の上方向では一様に成長される。この結果、基板と窒化ガリウム系化合物半導体との間のミスフィットに基づく転位は縦方向に成長し、横方向へは成長しない。よって、基板の露出部上の第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体の縦方向の貫通転位はなくなり、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体の上の部分だけ縦方向の貫通転位が残る。この結果、第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体の縦方向の貫通転位の面密度が極めて減少する。従って、第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が向上する。また、基板の露出部とその上の第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体とは化学的に接合していないので、第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体のそりが防止されると共に応力歪みとその半導体に入ることが抑制される。

【0007】請求項 2 の発明は、基板を、サファイア、シリコン、又は、炭化珪素としたことであり、それらの基板上で得られる第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0008】請求項 3 の発明は、基板をシリコン、島状態に形成される第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体をアルミニウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体、第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体をアルミニウムを含まない窒化ガリウム系化合物半導体としたことを特徴とする。アルミニウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体はシリコン上にエピタキシャル成長するが、アルミニウムを含まない窒化ガリウム系化合物半導体はシリコン上にエピタキシャル成長しない。よって、シリコン基板上に島状態の第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を形成し、その後、その第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体上にはエピタキシャル成長するが、シリコン基板の露出部にはエピタキシャル成長しない第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体を形成することができる。これにより、シリコン基板の露出部上は、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体を核として、第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体が横方向にエピタキシャル成長することになり、結晶性の高い窒化ガリウム系化合物半導体を得ることができる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

(第 1 実施例) 図 1 は、本発明の第 1 実施例に係わる窒化ガリウム系化合物半導体の断面構成を示した模式図である。シリコン基板 1 の上には膜厚約 1000 Å の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 (第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体) 2 がストライプ状 (図 1 (b)) 又は格子状 (図 1 (c)) に形成されている。又、シリコン基板 1 上の層 2 を除いた露出領域 A 及び層 2 の上面領域 B には膜厚約 10 μm の GaN 層 (第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体) 3 が形成されている。

【0010】次に、この GaN 系化合物半導体の製造方法について説明する。この半導体は、スパッタリング法及び有機金属気相成長法 (以下「MOVPE」と略す) により製造された。MOVPE で用いられたガスは、アンモニア ( $\text{N}_2$ )、キャリアガス ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ )、トリメチルガリウム ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す) である。

【0011】まず、フッ酸系溶液 ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ ) を用いて洗浄した (111) 面、(100) 面、又は、(110) 面を主面とした n-シリコン基板 1 を MOVPE 装置の反応室に設置されたサセプタに装着する。次に、常圧で  $\text{H}_2$  を流速 2 liter/分 で約 10 分間反応室に流しながら温度 1150°C で基板 1 をベーキングした。

【0012】この後、基板 1 の温度を 1150°C に保持し、 $\text{N}_2$  又は  $\text{H}_2$  を 10 liter/分、 $\text{NH}_3$  を 10 liter/分、TMG を  $1.0 \times 10^{-4}$  モル/分、トリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す) を  $1.0 \times 10^{-5}$  モル/分、 $\text{H}_2$  ガスにより 0.86ppm に希釈されたシランを  $20 \times 10^{-8}$  モル/分で供給し、膜厚約 1000 Å、Si 濃度  $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 を形成した。

【0013】次に、この層 2 の上に、一様に、 $\text{SiO}_2$  層をスパッタリングにより膜厚約 2000 Å に形成し、レジストを塗布して、フォトリソグラフィにより  $\text{SiO}_2$  層を所定形状にエッチングした。次に、この所定形状の  $\text{SiO}_2$  層をマスクとして、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 をドライエッチングした。このようにして、層 2 の上部領域 B の幅 b が約 5 μm、基板 1 の露出領域 A の間隔 a が約 5 μm のストライプ状 (図 1 (b)) 又は格子状 (図 1 (c)) に形成した。

【0014】次に、MOVPE 法により基板 1 の温度を 1100°C にして  $\text{N}_2$  又は  $\text{H}_2$  を 20 liter/分、 $\text{NH}_3$  を 10 liter/分、TMG を  $1.0 \times 10^{-4}$  モル/分、 $\text{H}_2$  ガスにより 0.86ppm に希釈されたシランを  $20 \times 10^{-8}$  モル/分で供給して、膜厚約 10 μm の GaN 層 3 をエピタキシャル成長させた。このとき、GaN は、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 の上に、この  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  を核として、エピタキシャル成長する。しかし、シリコン基板 1 の露出領域 A の上には、GaN はエピタキシャル成長しない。そして、シリコン基板 1 の露出領域 A では、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 上に成長した GaN を核として、GaN が横方向、即ち、シリコン基板 1 の面方向に沿ってエピタキシャル成長する。この GaN 層 3 は、 $\text{Al}_{0.15}$

$\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 の上部領域 B にだけ縦方向に転位が生じ、シリコン基板 1 の露出領域 A では、横方向のエピタキシャル成長であるために、転位は生じない。シリコン基板 1 の露出領域 A の面積を  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 の上部領域 B の面積に比べて大きくすることで、広い面積に渡って結晶性の良好な GaN 層 3 を形成することができる。また、シリコン基板 1 とその上の GaN は化学的に結合していないために、GaN 層 3 のそり、応力歪みを極めて大きく減少させることができる。

【0015】尚、上記実施例において、ストライプ状又は格子状に形成されたシリコン基板 1 の露出領域 A の幅 a を約 5 μm としたが、露出領域 A の幅 a が 10 μm を超えると横方向の成長に長時間必要となり、シリコン基板 1 の露出領域 A の幅 a が 1 μm 未満になると、良好な GaN 膜の形成が困難となるので、望ましくは 1 ~ 10 μm の範囲が良い。また、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 の上部領域 B の幅 b を 5 μm としたが、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 の上部領域 B の幅 b が 10 μm を超えると転位発生の確率が増大し、上部領域 B の幅 b が 1 μm 未満になると横方向の成長のための核形成が良好でできず、したがって、結晶性の良い横方向のエピタキシャル成長が困難となる。よって、望ましくは 1 ~ 10 μm の範囲が良い。また、層 3 の結晶性の観点から、シリコン基板 1 の露出領域 A の幅 a の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 の上部領域 B の幅 b に対する割合 a/b は 1 ~ 10 が望ましい。

【0016】尚、上記実施例では、シリコン基板を用いたが、他の導電性基板、サファイア基板、炭化珪素等を用いることができる。導電性基板を用いた場合には、基板の裏面と基板上に形成された素子層の最上層とに電極を形成して、基板面に垂直に電流を流すことができ、発光ダイオード、レーザ等における電流供給効率が向上する。本実施例では、層 2 の組成を  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  としたが、任意組成比の一般式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ ) の窒化ガリウム系化合物半導体を用いることができる。シリコン基板 1 上にエピタキシャル成長させるには、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) ( $\text{AlN}$  を含む) が望ましい。また、層 3 は、任意組成比の一般式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ ) の窒化ガリウム系化合物半導体を用いることができ、層 2 と同一組成比であっても、異なる組成比であっても良いが、基板に対してエピタキシャル成長しない組成比とする必要がある。又、本実施例では、層 2 の膜厚を約 1000 Å としたが、層 2 は厚いとクラックが多くなり、薄いと層 2 を核として層 3 が成長しない。よって、層 2 の厚さは、500 Å ~ 2000 Å が望ましい。

【0017】(第 2 実施例) 上述の第 1 実施例では、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体として、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 を 1 層だけ設けられている。本実施例では、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体として、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  層 2 1 とその上の GaN 層 2 2 の 2 層で形成したことを特

徴とする。

【0018】図2は、本発明の第2実施例に係わる窒化ガリウム系化合物半導体の断面構成を示した模式図である。シリコン基板1の上には膜厚約1000Åの $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ 層21が形成され、この層21上に、膜厚約1000ÅのGaN層22が形成されている。層21と層22とで第1の窒化ガリウム系化合物半導体が構成される。これらの層21と層22層は、第1実施例と同様にストライプ状又は格子状に形成されている。層22及びシリコン基板1の露出領域A上には、膜厚約10μmのGaN層3が

【0019】この第2実施例の窒化ガリウム系化合物半導体は、第1実施例において、層21、層22をシリコン基板1上に一様に形成した後、所定パターンの $SiO_2$ 層をマスクにして、層21、層22をドライエッチングで図1(b)又は(c)に示すように、ストライプ状又は格子状にする。その後のGaN層3の形成は第1実施例と同一である。

【0020】膜厚約10μmのGaN層3の成長過程は以下の通りである。GaNは、GaN層22の上部領域BのGaNを核として、面に垂直方向に成長する。そして、シリコン基板1の露出領域Aでは、層22の露出領域B上に成長したGaNを核として、GaNが横方向にエピタキシャル成長する。このようにして、本実施例では、GaNがGaNを核として縦方向にも横方向にもエピタキシャル成長するので、第1実施例よりも、さらに、結晶性の高いGaNが得られる。

【0021】尚、本実施例において、層22と層3とをGaNとしたが、層22と層3とを同一組成比の一般式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )の窒化ガリウム系化合物半導体としても良い。但し、層2は基板に対してエピタキシャル成長しない組成比とする必要がある。基板にシリコンを用いた場合には、Alが含まれない窒化ガリウム系化合物半導体を用いるのが良い。勿論、層22と層2の6と第2の層3との組成比を変化させても良い。

【0022】上記の全実施例において、シリコン基板1\*

\*又は、シリコン基板1から層2又は層22までの部分Cを研磨又はエッチングにより除去することにより、無転位のGaN基板を得ることができる。上記の全実施例において、層3にGaNを用いたが、任意組成比のInGaNを用いても良い。また、層3の上に、他の材料の半導体層を形成しても良い。特に、窒化ガリウム系化合物半導体をさらに成長させることで、発光ダイオード、レーザ等の特性の良好な素子を得ることができる。また、上記の全実施例において、基板1と層2、又は層22の間に、任意組成比のAlGaNのバッファ層やAlGaInNのバッファ層を設けても良い。このバッファ層は層2、層22の単結晶成長温度よりも低温で形成されるアモルファス状又は微結晶の混在したアモルファス等の結晶構造をしたものである。

【0023】素子層としてSQW又はMQW等の量子構造を有した発光ダイオード、レーザを形成することができる。上記の全実施例において、MOVPE法は常圧雰囲気中で行われたが、減圧成長下で行っても良い。また、常圧、減圧の組み合わせで行なっても良い。本発明で得られたGaN系化合物半導体は、LEDやLDの発光素子に利用可能であると共に受光素子及び電子デバイスにも利用することができる。

【図面の簡単な説明】

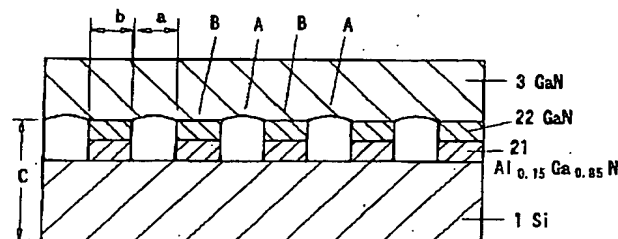
【図1】本発明の具体的な第1実施例に係わる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を示した模式的断面図。

【図2】本発明の具体的な第2実施例に係わる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を示した模式的断面図。

【符号の説明】

- |    |  |
|----|--|
| 1  | シリコン基板                                     |
| 2  | $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ 層 (第1の窒化ガリウム系化合物半導体) |
| 3  | GaN層 (第2の窒化ガリウム系化合物半導体)                    |
| 21 | $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ 層 (第1の窒化ガリウム系化合物半導体) |
| 22 | GaN層 (第1の窒化ガリウム系化合物半導体)                    |

【図2】



【図 1】

